Ueber die Reduktionsprodukte der Oxyterephtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Tutein

aus Mannheim.

München 1889.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0183

Ueber die Reduktionsprodukte der Oxyterephtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Tutein
aus Mannheim.

München 1889.
Buchdruckerei von M. Ernst.

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Sie entstand auf Anregung und unter Anleitung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Adolf v. Baeyer. Es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen für die mir während meiner ganzen Studienzeit erwiesene Theilnahme, sowie für die Anregung und stete Förderung dieser Untersuchungen.

Einleitung.

Nachdem Prof. v. Baeyer[1]) durch Reduktion des Dioxyterephtalsäureäthers nachgewiesen hatte, dass sich dieser Körper unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in ein Diketoderivat des Benzols den „Succinylobernsteinsäureäther" überführen lässt, schienen auch die Reduktionsprodukte des Monoxyterephtalsäureäthers von nicht geringem Interesse.

Da indessen die Reduktion des Oxyterephtalsäureäthers wegen der dabei eintretenden Zersetzung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so unternahm ich auf Anregung des Herrn Professor v. Baeyer die freie Oxyterephtalsäure in dieser Richtung zu untersuchen.

Ueber den Succinylobernsteinsäureäther, welchen Fehling zuerst erhielt, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Bernsteinsäureäthyläther, sind schon umfassende Arbeiten gemacht worden.

Die erste grössere Untersuchung über diesen wichtigen und interessanten Körper wurde von Herrmann[2]) ausgeführt, welcher zugleich auch die Darstellungsmethode desselben wesentlich verbesserte.

Herrmann studierte zunächst die Einwirkung der Alkalimetalle auf den Succinylobernsteinsäureäther und fand, dass diese, sowie auch ihre Hydroxyde sich

1) Berichte XIX. 428.

2) Ann. Chem. Pharm. 211. 32.

äusserst leicht mit demselben zu salzartigen Verbindungen vereinigten.

Ueber den chemischen Ort, an welchem die Substitution stattgefunden habe, hatte Herrmann damals dieselbe Anschauung, wie sie Wislicenus und Conrad für den Acetessigester und den Malonsäureester wahrscheinlich machten, dass nämlich der Eintritt der Metallatome an Stelle derjenigen Wasserstoffatome geschehen sei, welche durch die Nachbarschaft der negativen Carbonylgruppe im Sinne einer grösseren Beweglichkeit beeinflusst würden.

Da Herrmann ferner beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrit keine Acetylverbindung erhalten konnte, so zog er daraus den Schluss, dass im Succinylobernsteinsäureäther durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome in Form von Hydroxylgruppen nicht vorhanden seien.

Durch Einwirkung oxydirender Agentien, am geeignetsten mit Brom, stellte Herrmann aus dem Succinylobernsteinsäureäther einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper dar, welcher bei der trockenen Destillation Hydrochinon lieferte und den er als Chinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnete.

Dieser Chinonhydrodicarbonsäureäther verhielt sich gegen Alkalimetalle und Essigsäureanhydrid genau ebenso wie der Succinylobernsteinsäureäther, was Herrmann zu der Annahme veranlasste, dass in diesem durch Elimination von zwei Wasserstoffatomen aus dem Succinylobernsteinsäureäther entstandenen Körper eine Aenderung in der Anordnung der Atome nicht eingetreten sei und dass er desshalb auch nicht als ein Derivat des Hydrochinons, in welchem ja Hydroxylgruppen vorhanden sind, betrachtet werden dürfe.

Später zeigte jedoch Wedel[1]), dass der Succinylo-

1) Ann. Chem. Pharm. 219. 86.

bernsteinsäureäther beim Erhitzen mit Acetylchlorid in eine Acetylverbindung übergeführt werden könne, aus welcher sich die Acetylgruppe durch verdünnte Natronlauge wieder leicht herausnehmen liess und bewies dadurch, dass der Succinylobernsteinsäureäther in Form seiner acetylirten Substitutionsprodukte einen phenolartigen Character besitze.

Ganz dieselben Erfahrungen machte Wedel auch mit dem Chinonhydrodicarbonsäureäther, welchen er auf einfache Weise durch Einwirkung von Natrium auf den Dibromacetessigester erhielt und welcher in seinen Eigenschaften eine vollständige Uebereinstimmung mit dem von Herrmann dargestellten Körper zeigte.

Die Acetylirung desselben liess sich noch leichter ausführen, als bei dem Succinylobernsteinsäureäther.

Aus diesem Grunde sprach Geuther[1]) damals die Ansicht aus, dass im Succinylobernsteinsäureäther sowohl als auch im Chinonhydrodicarbonsäureäther die Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen enthalten sein müssten und bezeichnete deshalb den Chinonhydrodicarbonsäureäther auch als p-Dioxyphtalsäureäther.

Die Untersuchungen von Ebert[2]), welcher denselben Körper erhielt, als er die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Succinylobernsteinsäureäther erhaltene Dinitrosoverbindung mit Alkohol kochte, führten zu demselben Resultat.

Es standen sich nun die beiden Ansichten von Herrmann und Geuther einander gegenüber, bis v. Baeyer[3]) in seiner Arbeit „Ueber den Succinylo-

1) Ann. Chem. Pharm. 219. 125.
2) Ann. Chem. Pharm. 229. 45.
3) Berichte XIX. 428.

bernsteinsäureäther", den Nachweis brachte, dass derselbe in seinen Derivaten sowohl in der Keto- als auch in der Oxyform auftreten könne, während der Chinonhydrodicarbonsäureäther sich nur wie ein Hydroxylderivat verhalte. v. Baeyer hat nämlich beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Succinylobernsteinsäureäther mit Natriumalkoholat die Dinatriumverbindung desselben erhalten, welche mit Chloracetyl sofort die Acetylverbindung Wedel's lieferte.

Auf ganz dieselbe Weise gelangte er zu der Natriumverbindung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers und stellte daraus die von Wedel beschriebene Acetylverbindung her.

Aus diesem gleichen Verhalten der beiden Ester schloss v. Baeyer, dass die Natriumverbindung beider die Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen enthielt, während noch nicht ermittelt war, ob auch die freien Aether in dieser Beziehung eine gleiche Constitution besitzen.

Die Aufklärung dieses wichtigen Verhaltens ist ebenfalls das Verdienst von Prof. v. Baeyer.

v. Baeyer fand, dass die beiden Aether gegenüber Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak ein ganz verschiedenes Verhalten zeigten.

Während der Succinylobernsteinsäureäther sich mit diesen Reagentien leicht verbindet, so wirken dieselben auf den Chinonhydrodicarbonsäureäther auch unter den verschiedensten Bedingungen gar nicht ein.

So war es Knorr[1]) gelungen, durch Einwirkung von einem und zwei Molekülen Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureäther eine Mono- und eine Diphenylhydrazinverbindung herzustellen.

Beim Versetzen von in Alkohol suspendirtem

1) Berichte XVII. 2055.

Succinylobernsteinsäureäther mit freiem Hydroxylamin erhielt v. Baeyer[1]) ein krystallisirbares Oxim und konnte ausserdem durch Einwirkung von essigsaurem Ammoniak das Diimid des Succinylobernsteinsäureesters darstellen.

Dieses charakteristische Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers und des Chinonhydrodicarbonsäureäthers führte v. Baeyer zu dem Schluss, dass ersterer entweder ein Ketosubstitutionsprodukt sei oder sich doch in ein solches umwandeln könne, während der letztere entschieden eine Hydroxylverbindung sei und mit dem p-Dioxyterephtalsäureäther identisch sein müsse, wenn man nicht etwa annehmen wollte, dass demselben ein isomeres Benzol zu Grunde läge.

Diesen Einwand suchte v. Baeyer zu entkräften, indem er die Diimidoverbindung des Succinylobernsteinsäureesters derselben Behandlung unterwarf, wie Herrmann den Succinylobernsteinsäureäther, nämlich der Einwirkung von Brom.

Wenn dabei letzterer in Dioxyterephtalsäureäther übergeht, so muss sich aus demselben Grunde die erstere Verbindung in den Diamidoterephtalsäureäther verwandeln.

v. Baeyer hat diese Hypothese auch glänzend bewiesen und konnte die Identität des entstandenen Diamidoterephtalsäureäthers feststellen, indem er die Verbindung zunächst mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion in die Dichlorterephtalsäure und diese schliesslich durch Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte in Terephtalsäure zurückführte.

Das merkwürdige Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers, in zwei verschiedenen Formen auftreten zu können, ist auf die leichte Beweglichkeit

---

1) Berichte XIX.

zweier Wasserstoffatome zurückzuführen, wodurch Gruppen wie $CO.CH(COOC_2H_5)$ sich in $C(OH)C(COOC_2H_5)$ umwandeln können. Man bezeichnet dies als Tautomerie. v Baeyer hat unter Erwägung der grossen Reaktionsfähigkeit des Succinylobernsteinsäureäthers mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin die Ansicht ausgesprochen, dass der in der ersten Phase gebildete Dioxydihydroterephtalsäureäther in einer zweiten Phase in den Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureäther übergeht und dass dieses Verhalten ein Beweis für die Beständigkeit des Sechsringes in der tertiären und sekundären und die Unbeständigkeit in der gemischten Form ist. Diese Unbeständigkeit ist indessen kein Hinderungsgrund für die Rückbildung der gemischten Form, indem das Acetylderivat jedenfalls, das Natriumsalz wahrscheinlich als Dioxyderivate anzusehen sind.

Einen ähnlichen Fall von Tautomerie hatte von Baeyer[1]) schon früher bei seinen Untersuchungen über das Isatin und Indoxyl erklärt. Beide Körper können in zwei verschiedenen Formen existiren, wovon die eine nur in ihren Derivaten beständig ist, während sie in Freiheit gesetzt, sofort von selbst in die gewöhnliche, beständige oder stabile Form zurückkehrt.

Herrmann[2]) machte bei der Verseifung des Succinylobernsteinsäureäthers mit überschüssiger Alkalilösung in der Wärme die Beobachtung, dass ein complicirter Zersetzungsprozess vor sich ging, welcher durch die Concentration der angewandten Alkalilauge, die Dauer der Einwirkung und Temperatur und besonders durch den Umstand, dass die Lösung mit Be-

1) Berichte XVI.

2) Ann. Chem. Pharm. 211.

gierde Sauerstoff aus der Luft aufnahm, noch befördert wurde.

Als er deshalb den Aether mit Normalnatronlauge bei Abschluss der Luft behandelte, erhielt er neben Succinylobernsteinsäure-Monoäthyläther (durch Verseifung einer Aethylgruppe) und Succinylopropionsäure-Aethylester (durch Abspaltung eines Mol. Kohlensäure aus letzterer in der Wärme entstanden) nur geringe Mengen Succinylobernsteinsäure.

Ebenso erhielten v. Baeyer und Noyes[1]) durch Verseifung des Esters mit conc. Schwefelsäure und darauffolgende Trennung des dabei gebildeten Monoäthyläthers von der Säure keine befriedigende Ausbeute. Ein besseres Resultat lieferte die Reduktion der Dioxyterephtalsäure.

v. Baeyer hat in seiner interessanten Arbeit: „Ueber die Constitution der Benzols" die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure studiert. Seine dabei gemachten Erfahrungen liessen sich mit dem schönsten Erfolg auch bei der Reduktion der Dioxy- und Oxyterephtalsäure verwerthen.

So gelang es v. Baeyer und Noyes[2]) durch Reduktion der Dioxyterephtalsäure nach dem von v. Baeyer[3]) bei der Terephtalsäure angegebenen Verfahren, eine reichliche Ausbeute an reiner Succinylobernsteinsäure zu erzielen. Wie schon Herrmann beschrieben hatte, ist die Succinylobernsteinsäure sehr schwer löslich in Wasser und zersetzt sich in Berührung mit einer wässrigen Flüssigkeit allmählig, rascher beim Erwärmen unter Abspaltung von einem und zwei Mol. Kohlensäure. Dabei verwandelt sich die Succinylobernstein-

1) Berichte XXII.
2) Berichte XXII.
3) Ann. Chem. Pharm. 251, 257.

säure zunächst in die Succinylopropionsäure und nach Verlust des zweiten Moleküles Kohlensäure in das von Herrmann Tetrahydrochinon genannte Diketohexamethylen.

Die interessanten Produkte, welche v. Baeyer und Noyes durch Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure auf das Diketon erhielten und welche die Ketonatur dieses Körpers recht deutlich erkennen lassen, sollen hier kurz angeführt werden, da sie mit den Ergebnissen meiner Arbeit in gewissem Zusammenhang stehen.

Das Diketon vereinigt sich beim Zusammenbringen mit einer concentrirten Lösung von freiem Hydroxylamin mit Leichtigkeit zu einem krystallisirbaren Dioxim, welches sich mit Alkohol und Natrium zu Diamidohexamethylen reduciren lässt.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin bildet sich ein Diphenylhydrazon des p-Diketohexametylens, welches sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in eine Hydrazinverbindung des Hexametylens verwandelt.

Mit Blausäure vereinigt sich das Diketon zu einem Cyanhydrin, aus welchem durch Verseifen mit rauchender Salzsäure eine neue Säure, die α-Dioxyhexahydroterephtalsäure entsteht.

Durch diese Reaktionen hatten v. Baeyer und Noyes den Beweis geliefert, dass das Tetrahydrochinon von Herrmann weder ein Chinon noch eine Hydroxylverbindung ist, sondern vielmehr ein wahres Diketon.

Sie versuchten nun festzustellen, ob dieser Körper auch wie seine Carbaethoxylverbindung, der Succinylobernsteinsäureäther in der tautomeren Form als Dihydrohydrochinon auftreten könne.

Während der Succinylobernsteinsäureäther mit Chloracetyl in seine Acetylverbindung und durch Natriumalkoholat in die Natriumverbindung überging,

aus welcher mittelst Acetylchlorid ebenfalls die Acetylverbindung resultirte, so war das Diketon gegen diese Reagentien äusserst widerstandsfähig. Es schien bei diesem Körper wenig Neigung vorhanden, aus der Keto- in die Oxyform überzugehen.

v. Baeyer sprach deshalb die Ansicht aus, dass die Ringform allein nicht genüge, um den Widerstand aufzuheben, welcher dem Uebergang der Ketoform in die Oxyform hindernd im Wege steht, sondern dass dazu eine Lockerung der am benachbarten Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome, sei dies durch eine Karboxylgruppe, wie beim Succinylobernsteinsäureäther oder durch eine zweite Ketogruppe wie beim Phloroglucin, hinzutreten müsse.

Die Oxyterephtalsäure wird von Natriumamalgam sehr leicht unter Bildung einer schmierigen, mit Aether schwierig extrahirbaren Säure reducirt.

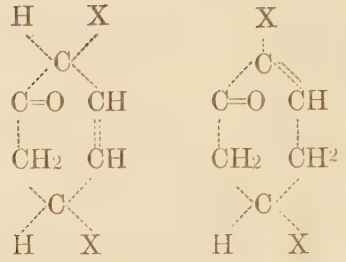
Zahlreiche im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche zu einem fassbaren Reduktionsprodukt zu gelangen, waren erfolglos.

Erst als ich die Oxyterephtalsäure unter Beobachtung der Vorsichtsmassregeln, welche v. Baeyer bei der Reduktion der Terephtalsäure[1]) angewendet hat, reducirte, erhielt ich eine aus Aether krystallisirbare Säure.

Es war nun zu erwarten, dass sich die Oxyterephtalsäure in eine Dihydrooxyterephtalsäure umgewandelt hatte, welcher eines der beiden folgenden Formelbilder oder deren tautomere Form entsprechen würde, da sowohl die Terephtalsäure als auch die Dioxyterephtalsäure bei der gleichen Behandlung zwei Wasserstoffatome addiren und erstere dabei in die $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure, letztere in Succinylobernsteinsäure übergeht.

---

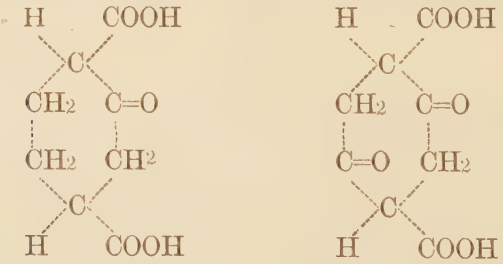
1) Ann. Chem. Pharm. 251. 257.



Die Analyse hat jedoch ergeben, dass die neue Säure vier Wasserstoffatome mehr enthielt als die Oxyterephtalsäure, mithin eine Tetrahydrooxyterephtalsäure entstanden sein musste.

Dieses merkwürdige Verhalten der Oxyterephtalsäure ist sehr auffallend und liess mich annehmen, dass entweder die doppelten Bindungen in der Oxyterephtalsäure leichter reducirbar sind oder dass die Reduktion von vornherein in einem anderen Sinne verläuft, als bei der Terephtalsäure.

Vergleicht man die Formelbilder der Tetrahydrooxyterephtalsäure (in ihrer tautomeren der Ketoform) und der Succinylobernsteinsäure miteinander, so beobachtet man eine grosse Uebereinstimmung in ihrer Construction:



Tetrahydrooxyterephtalsäure Succinylobernsteinsäure

Die Tetrahydrooxyterephtalsäure besitzt, wie sich vermuthen liess, ganz ähnliche Eigenschaften, wie die Succinylobernsteinsäure. In kaltem Wasser schwer

löslich, giebt sie mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich mit Leichtigkeit wie die Succinylobernsteinsäure unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure.

Diese Kohlensäureabspaltung wird jedenfalls durch die benachbarte Carbonylgruppe bedingt.

Die Darstellung des Aethers der Tetrahydrooxyterephtalsäure, welcher wegen seiner nahen Beziehungen zum Succinylobernsteinsäureäther ein grosses Interesse verdient, ist mit Schwierigkeiten verbunden.

Da mit Chlorphosphor leicht Chlorsubstitutionsprodukte entstanden, so liess sich diese Methode nicht anwenden; ebenso konnte aus dem Silbersalz wegen dessen Unbeständigkeit der Aether nicht erhalten werden. Ich versuchte daher den Tetrahydroterephtalsäureäther auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure darzustellen.

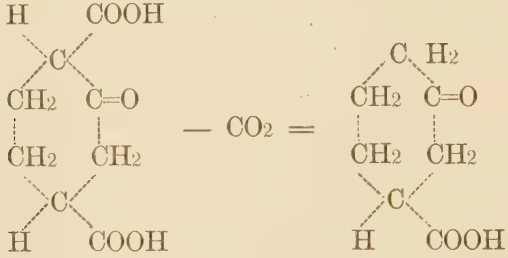
Nach dem Extrahiren mit Aether hinterblieb ein gelblich gefärbtes Oel, während beim Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform ein krystallisirendes Produkt erhalten werden konnte. Wegen der geringen Ausbeute war es mir leider nicht möglich, diesen Körper, der ohne Zweifel der dem Succinylobernsteinsäureäther entsprechende Tetrahydrooxyterephtalsäureäther ist, zu analysiren und auch sein Imid und Acetylderivat herzustellen.

Die Krystalle sind in Aether schwer löslich, leicht in Alkohol und verdünnten Alkalien. Eisenchlorid färbt die Lösung violett. Das nebenbei gebildete Oel hielt ich für den Aether der durch Kohlensäureabspaltung aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure entstandenen Monocarbonsäure.

Diese Monocarbonsäure hat eine syrupartige Consistenz, weshalb sie in dieser Form nicht gut analysirt

werden konnte. Es gelang mir indessen das Natriumsalz, sowie characteristische Verbindungen derselben mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure darzustellen, welche die Constitution dieser Säure sowie ihre Ketonatur leicht erkennen lassen.

Wie aus den nachfolgenden Formelbildern ersichtlich ist, entsteht aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure durch Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure die Ketohexahydrobenzoësäure:



Diese β-Ketocarbonsäure zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie das von v. Baeyer und Noyes untersuchte Diketohexamethylen und verhält sich genau wie ein einfaches Keton.

Die Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnte ich am bequemsten aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure direkt erhalten.

Beim Erwärmen der Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin spaltet sich Kohlensäure ab und während des Erkaltens scheidet sich das Oxim der Ketomonocarbonsäure in kleinen farblosen Krystallen ab.

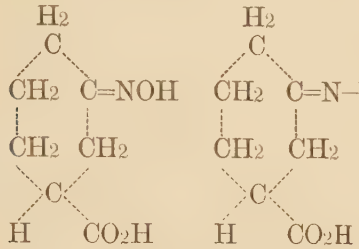
Versuche das Oxim zu der entsprechenden Amidosäure zu reduziren konnte ich wegen Mangel an Material nicht weiter ausführen.

Auf dieselbe Weise erhielt ich das Phenylhydrazon dieser Säure beim Erwärmen mit freiem Phenylhydrazin, wobei aber genau nach der im experimen-

tellen Theil beschriebenen Vorschrift verfahren werden muss, da sonst nur Schmieren entstehen.

Durch Oxydation mit alkoholischer Eisenchloridlösung konnte keine Azoverbindung erhalten werden, sondern es trat Harzbildung ein. Dieses Verhalten spricht auch dafür, dass das Phenylhydrazin sich mit der Ketosäure zu einer Phenylhydazonverbindung vereinigt hat und kein Hydrazid entstanden ist.

Oxim.



Phenylhydrazon

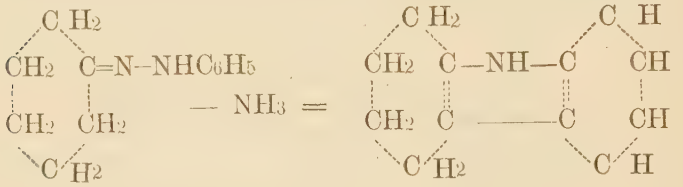
Das Phenylhydrazon, ein gelber krystallinischer Körper, verwandelt sich beim Erwärmen mit einer Mineralsäure in eine neue Verbindung, welche ein Molekül Ammoniak weniger enthält und in feinen Nadeln krystallisirt. Dieselbe Verbindung lässt sich auch direkt aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure herstellen, wenn man diese mit einer Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Phenylhydrazin erwärmt.

Ein ähnliches Verhalten einer Hydrazinverbindung ist schon früher von Drechsel[1]) beobachtet worden. Drechsel hat bei der Electrolyse des Phenols mit Wechselströmen das Hydrophenoketon erhalten, welches sich wie ein Ketohexahydrobenzol verhält.

Aus diesem Keton stellte er eine Phenylhydrazinverbindung dar, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in die von ihm Hydrophenanilid genannte Substanz übergeht.

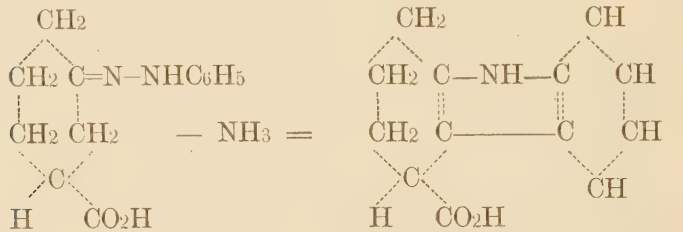
1) Journ. f. prakt. Chemie N.-F. 38. 65.

Diese Reaction entspricht wohl unzweifelhaft den von Emil Fischer entdeckten Indolsynthesen vermittelst Hydrazinverbindungen, so dass das Hydrophenanilid als Tetrahydrocarbazol anzusprechen sein dürfte, eine Ansicht, die Drechsel (pag. 69) ausgesprochen, aber ohne ausreichenden Grund kurz darauf wieder zurückgenommen hat.



Hydrazon des Ketohexahydrobenzols — Tetrahydrocarbazol

Ich habe demnach die neue Verbindung als Tetrahydrocarbazolcarbonsäure bezeichnet.



Hydrazon der Ketohexahydrobenzoesäure — Tetrahydrocarbazolcarbonsäure

Beim Erhitzen auf 230° zersetzt sich die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure unter Bildung fäkalartig riechender Produkte, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben.

Sämmtliche drei oben beschriebenen Verbindungen: das Oxim, das Phenylhydrazon und die Carbazolcarbonsäure lösen sich vermöge der anwesenden Carboxylgruppe in kohlensauren Alkalien und können daraus durch Säuren wieder abgeschieden werden.

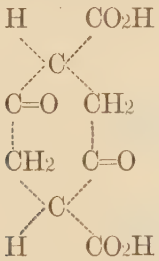
Durch Addition von Blausäure an die Ketocarbon-

säure erhielt ich ein gut krystallisirendes Cyanhydrin, welches sich mit rauchender Salzsäure verseifen liess.

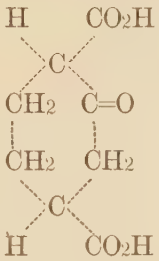
Wegen der geringen Menge, welche mir von dieser neuen Säure zur Verfügung stand, konnte ich nur eine Grenzanalyse aus dem Silbersalz derselben anstellen.

Mit Essigsäureanhydrid sowie auch Acetylchlorid konnten keine fassbaren Produkte erhalten werden und schien die Ketocarbonsäure sich gegen diese Reagentien ebenso zu verhalten wie das Diketohexamethylen.

Wie die vorliegende Arbeit ergeben hat, verhält sich die durch Reduktion der Oxyterephtalsäure entstandene Tetrahydromonoxyterephtalsäure in ihren Eigenschaften genau ebenso, wie die durch Reduktion der Dioxyterephtalsäure erhaltene Dihydrodioxyterephtalsäure, eine Uebereinstimmung, die bei Anwendung der Ketoformeln auch im Bilde deutlich zu Tage tritt:



Succinylobernsteinsäure



Tetrahydrooxyterephtalsäure

Experimenteller Theil.

Darstellung der Terephtalsäure und der Oxyterephtalsäure.

Die Terephtalsäure wurde Anfangs aus p-Xylol, später auf leichter zugängliche Weise aus p-Toluidin (mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion, Verseifen des Nitrils und Oxydation der gebildeten p-Toluylsäure mit Permanganat) dargestellt.

In einem 5 Liter fassenden Rundkolben werden 188,0 g Kupfersulfat in 1125,0 g Wasser gelöst und unter Erwärmen auf 90° vorsichtig 210,0 g reines gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben. Darauf werden 80,0 g p-Toluidin in 600,0 g Wasser und 150,0 g Salzsäure gelöst, mit 53,0 g Natriumnitrit diazotirt und die Diazoflüssigkeit allmählig in die Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch einige Zeit lang erwärmt und dann das gebildete Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dasselbe erstarrt in einem Kältegemisch zu gelblichweissen spiessförmigen Nadeln, welche abfiltrirt und mit einem Gemisch von 3 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt werden, bis die entstandene p-Toluylsäure in den Kolbenhals zu sublimiren anfängt. Die von der Schwefelsäure filtrirte und gut ausgewaschene p-Toluylsäure

wird mittelst des Natriumsalzes gereinigt, darauf in Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer 10 pCt. Kaliumpermanganatlösung oxydirt, bis die Farbe nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade sich nicht mehr verändert.

Das überschüssige Permanganat wird durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt und die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Terephtalsäure abscheidet. Um dieselbe von Spuren p-Toluylsäure zu reinigen, wird sie in den Methyläther verwandelt und nach Umkrystallisiren und Verseifen desselben durch Säure wieder abgeschieden.

Oxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wurde nach der Vorschrift von Burkhard[1]) dargestellt.

Zum Nitriren von 20,0 g Terephtalsäure wird aber zweckmässiger ein Gemisch von 150,0 g entrötheter, rauchender Salpetersäure und 225,0 g gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an Stelle der krystallisirten Pyroschwefelsäure angewendet. Man erzielt auf diese Weise eine bessere Ausbeute an Nitroterephalsäure.

Zur Reduktion der Nitrosäure werden 20,0 g derselben mit concentrirter Salzsäure übergossen und in das Gemisch nach und nach 20,0 g granulirtes Zinn eingetragen. Die Reaktion wird gegen Ende durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, bis alles Zinn in Lösung ist. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser scheidet sich die Amidosäure in citronengelben Prismen ab.

Aus 50,0 g Terephtalsäure wurden 40,0 g Amidosäure gewonnen. Die durch Kochen der diazotirten

1) Berichte X, 145.

Amidosäure gebildete Oxysäure wird zu ihrer Reinigung mittelst Salzsäuregas und Methylalkohol in den Dimethyläther verwandelt. Nach Verseifen desselben mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ganz reine Oxyterephtalsäure.

Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Lässt man die Oxyterephtalsäure mit Wasser und Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird dieselbe sehr leicht unter Bildung einer schmierigen mit Aether schwierig extrahirbaren Säure reduzirt. Beobachtet man indessen die Vorsichtsmassregeln, welche v. Baeyer bei der Reduktion der Terephtalsäure[1]) angewendet hat, so erhält man eine leicht krystallisirbare Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Darstellung der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

2,0 g Oxyterephtalsäure werden in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und mit der 30 bis 40 fachen Menge Wasser verdünnt. Diese stark fluorescirende Lösung lässt man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt nach Zugabe von 40,0 g dreiprocentigem Natriumamalgam so lange in halbgefrorenem Zustande, bis die Fluorescenz verschwunden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen lässt.

Die Reduktion ist in kurzer Zeit beendet, dabei ist das Amalgam zersetzt worden, ohne dass man viel von einer Wasserstoffentwicklung bemerken konnte. Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Flüssig-

1) Ann Chem. Pharm. 251. 257.

keit wird darauf mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals extrahirt. Nach Verdunsten desselben erhält man die neue Säure in gelblich weissen, warzenförmigen, zu lockeren Krusten vereinigten Krystallen, welche mit etwas Wasser abgespült und darauf im Vaccuum getrocknet werden. Ausbeute über 50 pCt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

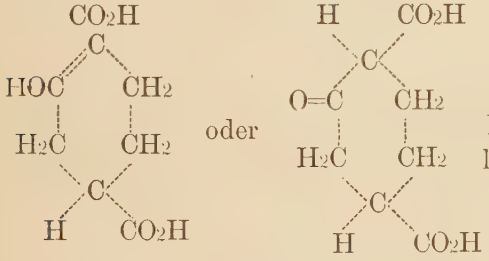
I. 0,137 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2592 g Kohlensäure und 0,073 g Wasser.

II. 0,187 g Substanz lieferten 0,3538 g Kohlensäure und 0,095 g Wasser.

III. 0,1765 g Substanz lieferten 0,333 g Kohlensäure und 0,0952 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{10}O_5$.
	I.	II.	III.	
C =	51,57	51,59	51,45	51,61 pCt.
H =	5,9	5,6	5,9	5,4 „

Der neuen Säure könnten demnach folgende Constitutionformeln zu kommen:



Die Tetrahydrooxyterephtalsäure löst sich mit Leichtigkeit in kohlensaurem Natron, Alkohol und Aether, schwieriger dagegen in kaltem Wasser. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und sind gegen Permanganat unbeständig.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung.

Von allen Derivaten der Tetrahydrooxyterephtalsäure verdient der Aether derselben wegen seiner Beziehungen zum Succinylobernsteinsäureäther das grösste Interesse.

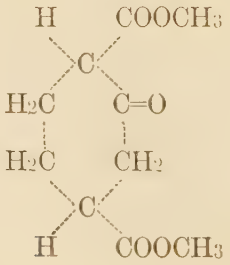
Leider war die Ausbeute aber so unbefriedigend, dass ein Studium der physikalischen Eigenschaften vorläufig unterbleiben musste.

Methyläther der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Die hydrirte Säure wird in Methylalkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aether milchig aus und wird mittelst Chloroform mehrmals extrahirt.

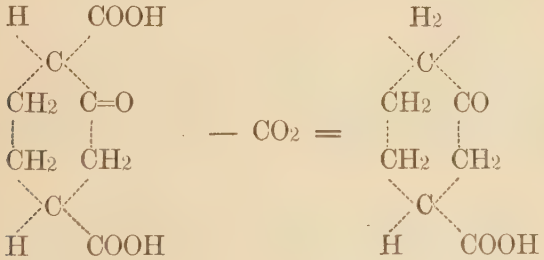
Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt er mit anhängendem Oel in sternförmig gruppirten federartigen Nadeln aus, welche nach Abpressen des gelblichen Oeles umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute an krystallisirtem Aether ist gering und scheint das nebenbei gebildete Oel der Methyläther der durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Säure zu sein. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt zwischen 75 bis 77°, seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. In kohlensauren Alkalien ist er löslich und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden.



m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Erwärmt man die Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser, so beginnt schon mit 60° eine Kohlensäureentwicklung. Trocken erhitzt verliert die Substanz Kohlensäure erst bei 115—120° unter Bildung eines farblosen Syrups, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war und der deshalb nicht analysirt wurde. Aus der Analyse des Natriumsalzes und aus den später zu beschreibenden Reactionen geht indessen hervor, dass dieser Körper durch Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure entsteht und nichts anderes ist als die m-Ketohexahydrobenzoësäure:



Die Substanz mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und ist durch Aether schwer extrahirbar. Bei der β-Stellung der Ketogruppe zu dem Karboxyl sollte sie eigentlich Eisenchlorid nicht färben, die beobachtete schwache Violettfärbung beruht daher wahrscheinlich auf einer Verunreinigung mit einer Spur unzersetzter Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Natriumsalz der m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Man kocht ein Molekül Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist und neutralisirt mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron. Die beim Abdampfen im Wasser-

bade zurückbleibende dickflüssige Masse krystallisirt im Vacuum in feinen Nadeln, welche sehr hygroscopisch sind.

0,1238 g Natriumsalz hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0555 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Na	14,45	14,024 pCt.

Die Ketohexahydrobenzoësäure verhält sich gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure durchaus wie ein einfaches Keton und entspricht in dieser Beziehung vollständig dem von v. Baeyer und Noyes beobachteten Verhalten des von Herrmann aus der Succinylobernsteinsäure dargestellten Diketohexahydrobenzols. Zur Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons bedient man sich besser der Tetrahydrooxyterephtalsäure, welche dabei mit der grössten Leichtigkeit ein Molekül Kohlensäure abspaltet.

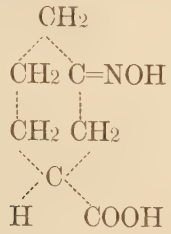
Oxim der Ketohexahydrobenzoësäure.

Bringt man fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zusammen, so scheint schon in der Kälte eine Einwirkung zu erfolgen; beim Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und dabei geht alle Säure in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim der Monocarbonsäure in kleinen, regelmässigen, farblosen Krystallen aus, welche mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Oxim bildet ein helles, feines Krystallmehl, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, in kohlensauren Alkalien löslich ist und auf 170° erhitzt unter Zersetzung schmilzt.

Die Analyse von 0,2015 g Substanz ergab 0,3916 g Kohlensäure und 0,1296 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C =	53,0	53,5 pCt.
H	7,0	7,14 „

Eine Stickstoffbestimmung von 0,1311 g Substanz ergab 8,44% Stickstoff, berechnet 8,9%.



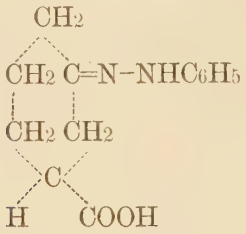
$C_7H_{11}NO_3$

Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure.

Ein Molekül reines Phenylhydrazin wird in der nöthigen Menge Wassers gelöst und darauf ein Molekül fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure zugefügt. In der Kälte bildet sich wahrscheinlich das unbeständige Hydrazid der Dicarbonsäure. Bringt man das Gefäss in ein Wasserbad von 50°, so bemerkt man alsbald eine Kohlensäureentwicklung. Das anfangs schmierig gewordene Produkt wird nach einiger Zeit feinkörnig. Bei gesteigerter Temperatur des Wasserbades erwärmt man noch so lange, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann, worauf der abgeschiedene krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das Phenylhydrazon bildet ein hellgelbes, feinkörniges Pulver, welches sich in kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit auflöst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, was wohl durch die eine Carboxylgruppe bedingt ist.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 125° und lässt sich durch alkoholische Eisenchloridlösung nicht in

eine Azoverbindung überführen, sondern es tritt Harzbildung ein. Dieses Verhalten ist für die Identität des Phenylhydrazons von Wichtigkeit.



$C_{13}H_{16}N_2O_2$

Aus der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1848 g angewandter Substanz gaben 0,456 g Kohlensäure und 0,1215 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	67, 28	67,24 pCt.
H	7,3	6,89 „

Stickstoffbestimmung von 0,2397 g Substanz:

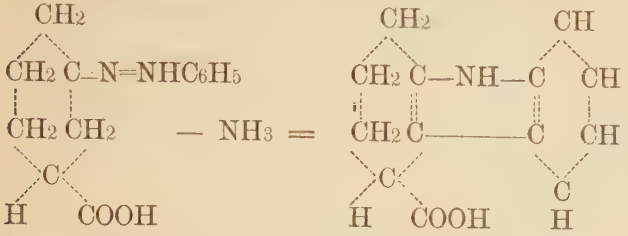
	Gefunden	Berechnet
N	12,070	12,069 pCt.

Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols.

Beim Erwärmen der Phenylhydrazonverbindung mit verdünnter Salzsäure tritt zuerst Lösung ein; beim Erkalten scheidet sich die Carbazolcarbonsäure[1]) in Form feiner glänzender Nadeln ab, während in der Mutterlauge Chlorammonium enthalten ist. Dieselbe Verbindung entsteht auch direkt aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure, wenn man diese mit einer Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Phenylhydrazin erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist.

1) Vergl. Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. N.-F. 38. 65.

Die Krystallnadeln werden abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.



Hydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure

Tetrahydrocarbazolcarbonsäure.

Die Verbindung löst sich in kohlensauren Alkalien und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden.

Die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure schmilzt bei 230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur in fäkalartig riechende Produkte, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet	
C	72,17	72,5	pCt.
H	6,4	6,049	„
N	7,0	6,51	„

Cyanhydrin der Ketohexahydrobenzoësäure.

Die Ketohexahydrobenzoësäure addirt mit grösster Leichtigkeit Blausäure und verwandelt sich in ein Cyanhydrin, aus welchem durch Verseifen eine Hexahydrooxyisophtalsäure gewonnen werden kann.

1,0 g Tetrahydrooxyterephtalsäure wird im Oelbade auf 120 bis 130° einige Minuten lang erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Die als dicker Syrup erhaltene Monocarbonsäure wird alsdann in einem Kältegemisch mit 1,5 gr. reinem gepulvertem Cyankalium zusammengemengt und darauf tropfenweise 3—4 ccm rauchende reine Salzsäure zu-

gefügt. Unter öfterem Umschütteln lässt man das Gemisch 12 Stunden lang stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und extrahirt das gebildete Cyanhydrin mit Aether. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt das Produkt in farblosen, harten, monoklinen Krystallen, welche auf Thonteller getrocknet, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich ganz rein erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 130—140°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

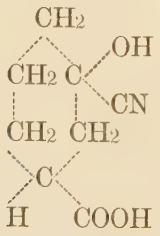
Resultat der Analyse:

0,1545 g Substanz gaben 11,8 ccm Stickstoff bei 19° und 718 mm Bar., entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
N	8,25	8,284 pCt.

0,1826 g Substanz gaben 0,3801 g Kohlensäure und 0,1073 g Wasser, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
C	56,77	56,8 pCt.
H	6,53	6,5 „



$= C_8H_{11}NO_3$

Verseifung des Cyanhydrins.

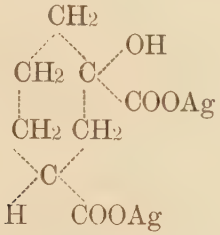
Das Cyanhydrin wird in einem Kölbchen mit Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure gekocht. Nachdem hierauf die Salzsäure durch Eindampfen zum grössten Theil verjagt ist, krystallisirt die neue Säure in harten, warzenförmigen

Krystallen aus, welche über Aetzkali getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Säure gibt mit Schwermetallen unlösliche Salze.

Das Silbersalz war beständig und konnte analysirt werden.

0,114 g Substanz gaben 0,068 g Silber, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
Ag	53,33	53,7 pCt.



Bei dem nicht normalen Verlauf der Reduktion der Oxyterephtalsäure war es von Interesse zu untersuchen, welche Produkte bei der Reduktion einer alkylirten Oxyterephtalsäure entstehen. Diese Arbeit hat wegen Mangel an Zeit nicht weiter als bis jetzt zur Darstellung der Methyl- und Benzyloxyterephtalsäure geführt werden können, soll aber demnächst fortgesetzt werden.

Methyloxyterephtaläthersäure.

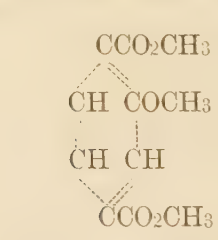
Dieser Körper ist schon von Schall (diese Berichte XII. 828) durch Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure und von Paternò und Canzoneri, (Gazetta chimica 9,455; Jahresber. 1879, 519) dargestellt worden.

Es wurde nach Angabe von Burkhard (Berichte X.) 1 Molekül Dimethyloxyterephtalsäureäther, 1 Molekul Na OH und überschüssiges Jodmethyl mit trockenem Holzgeist längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220—240° erhitzt.

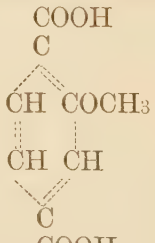
Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich ein sehr starker Druck und das nach Verdunsten des Jodmethyls zurückbleibende Oel löst sich zum grossen Theil in verdünnter Natronlauge. Es war nur wenig Trimethyläther gebildet worden, der Haupttheil bestand aus oxyterephtalsaurem Natron. Der Trimethyläther wird mit Aether extrahirt und erstarrt nach einiger Zeit zu concentrisch geordneten verfilzten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 65° liegt.

Es wurden mehrere Versuche gemacht, den Trimethyläther in besserer Ausbeute zu erhalten. Das trockene Natriumsalz des Aethers wurde mit Jodmethyl und Holzgeist erhitzt, das Bleisalz des Aethers ebenso; aber bei keinem Versuch wurde ein günstiges Resultat erhalten.

Nach Verseifen des Aethers mit Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich reichlich kleine auf beiden Seiten zugespitzte Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 276—279° liegt und die demnach identisch sind mit der von Schall und Paternò beschriebenen Oxyterephtalmethyläthersäure:



Trimethyloxyterephtalsäureäther



Oxyterephtalmethyläthersäure

Benzyloxyterephtalsäure.

Man stellt zunächst das Natriumsalz des Oxyterephtalsäuredimethyläthers dar, indem man letzteren in Aether löst und die berechnete Menge Aetznatron in wenig Wasser gelöst hinzufügt.

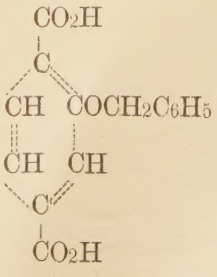
Nach kräftigem Umschütteln scheidet sich das Natriumsalz des Aethers als gelbes, krystallinisches Pulver ab, welches abfiltrirt und getrocknet wird.

1 Molekül dieses Natriumsalzes wird in der nöthigen Menge Alkohol gelöst, darauf mit 1 Molekül reinem Benzylchlorid versetzt und ungefähr 6 Stunden lang im Kochen gehalten. Nach Beendigung der Reaktion hat sich Kochsalz abgeschieden. Man entfernt nun den Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid, indem man überhitzten Wasserdampf durch den Kolben leitet, bis im Destillat kein Geruch nach Benzylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Der Benzyläther scheidet sich als Oel ab. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und letzterer mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um Spuren von unverändertem Oxyäther zu entfernen. Nach Verdunsten des Aethers bleibt der Benzyloxyterephtalsäuredimethyläther als farbloses Oel zurück.

Der Aether wird mit methylalkoholischem Kali verseift; beim Ansäuern des gebildeten Kaliumsalzes fällt die Säure als weisser, voluminöser, gut filtrirbarer Niederschlag aus. Dieselbe gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, ist in Wasser fast unlöslich und kann aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Schmelzpunkt 230—240° — Ausbeute befriedigend.

Die Analyse ergab: 0,2639 g Substanz gaben 0.6365 g Kohlensäure und 0,1070 gr. Wasser entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
C	65,785	66,17 pCt.
H	4,5	4,41 „



Uebersichtstabelle.

Einleitung.

Darstellung der Terephtalsäure und der Oxyterephtalsäure.

Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Tetrahydrooxyterephtalsäureäther.

m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Natriumsalz der m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Oxim derselben.

Phenylhydrazon derselben.

Tetrahydrocarbazolcarbonsäure.

Cyanhydrin der Ketohexahydrobenzoësäure.

Hexahydroisophtalsäure.

Methyloxyterephtaläthersäure.

Benzyloxyterephtalsäure.